

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة ماستر اكايمي

الميدان : علوم المادة

التخصص:فيزياء اشعاعية كاشف وبصريات والكترونيك

يحضر من طرف الطالبة:الصافية بوغرارة

الموضوع:

دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للهدريد TiFeH

يناقش علنا في 28 / 05 / 2015

أمام اللجنة المتكونة من:

رئيسا

جامعة قاصدي مرباح

أ.عاشوري عبد الرحيم

ممتحن

جامعة قاصدي مرباح

د .عمار بوكراع

مؤطرا

جامعة قاصدي مرباح

أ. لزهر محمدي

السنة الدراسية 2015/2016

الإهداء:

الحمد لله رب العالمين و الصلاة و السلام على خاتم الأنبياء و المرسلين
أهدي هذا العمل إلى

إلى من أنار دربي وأعانني بالصلوات و الدعوات، و تعب في تعليمي و سندي في الدنيا أغلى إنسان في
هذا الوجود .

أبي الحبيب

إلى من سهرت و تعبت في تعليمي، وأعانتني بدعواتها و صلواتها أمي الحبيبة

إلى إخوتي أحمد، ليلي، حياة، سميرة، نورالدين، وهيب، عفاف، فؤاد

إلى كل الأصدقاء والأحباب خديجة، حياة، نسرين، سماح، صفية، وبأخص إلى رفيقة دربي و سندي
حليمة مطاهري، وإلى حبيبة روعي صبرينة بن بوبكر

وإلى كل الأصدقاء الهواري، حسام، العيد، نصر الدين، أحمد حند، وأخص بالذكر الصديق نواني
عبد المالك

التشكرات :

أشكر الله عز وجل على توفيقه لنا في إتمام هذا العمل المتواضع بجامعة قاصدي مرباح - ورقلة و أخصص شكري الكبير

إلى الأستاذ محمدي لزهر على كل ما منحه لنا من جهد و وقت في إنجاز هذا العمل .

و أتقدم بشكري للأساتذة داودي باحمد وعمار بوكراع و الأستاذ عاشوري عبد الرحيم و الأستاذة عياط زهية على

كل ما قدموه لنا من إرشادات لاتمام هذا العمل

كما أتوجه بخالص مشاعر و الفخر و التقدير للوالدين الكريمين

وإلى جميع طلاب دفعة 2015 وكل من ساعدنا في إنجاز هذا العمل من قريب أو من بعيد وأسأل الله التوفيق لكل ما يحبه

ويرضاه .

الملخص:

قمنا في هذه المذكرة بدراسة كيفية تخزين الهيدروجين في سبيكة المعدنية TiFe والخصائص البنيوية والإلكترونية للـ TiFeH نظرا لأهمية هذه الدراسة وذلك بإستعمال برنامج المحاكاة Wein2k وإستعمال نظرية DFT في التقريب التدرج المعمم GGA وتقريب الكثافة الكلية LDA، وبهذه الطريقة قمنا بتحديد كلا من (كثافات الحالات ، وكثافة الشحنة،وعصابات الطاقة للمركب).

الكلمات المفتاحية: FeTiH، نظرية دالة الكثافة DFT، تقريب التدرج المعمم GGA، Wein2k

résumé

Nous avons dans cette note d'examiner la façon de stocker l'hydrogène dans TiFe et les propriétés de la structure et électroniques alliage métallique pour TiFeH Étant donné l'importance de cette étude en utilisant la simulation programme Wein2k et l'utilisation de la théorie DFT à arrondir gradient généralisé GGA et la densité de LDA collégial arrondi, et de cette façon, nous avons identifié deux (densités cas, la densité de charge, les bandes d'énergie du composé).

Mots-clés: rapprochement de gradient Fetih, la théorie des fonctions de densité DFT, généralisée GGA, Wein2k

Abstract

We have in this note examining how to store hydrogen in metal alloy TiFe and properties of structural and electronic for TiFeH Given the importance of this study by using simulation Wein2k program and the use of DFT theory in rounding gradient generalized GGA and rounded college LDA density, and in this way we have identified both (densities cases, the charge density, The energy bands of the compound).

Keywords: FeTiH, density function theory DFT, generalized gradient approximation GGA, Wein2k,

الفهرس:

i.....الإهداء

ii.....كلمة شكر

iii.....ملخص

vi.....قائمة الجداول

xi.....قائمة الأشكال

1.....مقدمة عامة

الفصل الأول: الهيدروجين

3.....1-1-مقدمة

3.....2-1-طاقة الهيدروجين البديلة

3.....3-1-لماذا الهيدروجين

4.....4-1-تعريف الهيدروجين

5.....5-1-الخواص الفيزيائية

5.....6-1-النظائر

6.....7-1-دوره في نظرية الكم

6.....8-1-إنتاج الهيدروجين

6.....1-8-1-التحليل الكهربائي

- 7.....1-8-2- التحليل الحراري
- 7.....1-9- تقنيات تخزين الهيدروجين
- 7.....1-10- تخزين الهيدروجين ونقله
- 8.....1-11- تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة
- 8.....1-12- الهيدريدات هيدريدات المعادن
- 9.....1-13- إحتياطات الأمان

الفصل الثاني: الطرق العددية وبرنامج wien2k

- 11.....2-1- مقدمة
- 12.....2-2- معادلة شرودينغر للبلورة
- 13.....2-3- نظرية الدالة الوظيفية
- 13.....2-4- تقريب بورن ابون هايمر
- 14.....2-5- نظرية هوهنبرغ كوهين
- 15.....2-6- معادلة كوهان شوم
- 15.....2-7- حل معادلة كوهان شوم
- 16.....2-8- طاقة التبادل والإرتباط
- 16.....2-9- تقريب الكثافة الكلية
- 16.....2-10- تقريب التدرج المعمم

- 17.....wien2k-11-2 برنامج
- 18.....wien2k-1-11-2 مميزات برنامج
- 19.....-2-11-2 الأنظمة الإبتدائية في الحساب
- 20.....-12-2 خوارزمية البرنامج
- 21.....-13-2 طريقة الأمواج المتزايدة خطيا
- 21.....-14-2 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة
- 22.....-15-2 طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

- 25.....-1-3 مقدمة
- 25.....-2-3 الملف الأساسي
- 2.....-3-3 ثوابت الدقة Rmt ونقاط k
- 26.....-3-3 تحديد حجم البنية في حالة التوازن
- 27.....-4-3 بنية أشرطة الطاقة
- 28.....-5-3 كثافة الإلكترونية
- 28.....-6-3 كثافات الحالات
- 32.....الخاتمة العامة

قائمة الجداول:

- الجدول 1-5: الخواص الفيزيائية للهيدروجين 5
- الجدول 3-1: إحدائيات ذرات العينة TiFeH 20
- الجدول 3-2: ثوابت الشبكة للعينة TiFeH 21

قائمة الأشكال

- 18..... الشكل 1-2: خوارزمية برنامج Wien2k
- 20..... الشكل 1-3: بنية العينة TiFeH
- 21..... الشكل 2-3: تغيرات الطاقة بدلالة الحجم
- 22..... الشكل 3-3: بنية أشربة الطاقة للمركب TiFeH
- الشكل 3-4: الكثافة الإلكترونية للهيدريد TiFeH لكل من المستوى (a)(100) والمستوي (b)(011)..... 22
- 23..... الشكل 3-5: كثافات الحالات الكلية للمركب TiFeH
- 23..... الشكل 3-6: كثافات الحالات الكلية والجزئية للتيتان
- 24..... الشكل 3-7: كثافات الحالة الجزئية للحديد
- 24..... الشكل 3-8: كثافات الحالات الكلية لكل من التيتان والهيدروجين
- 25..... الشكل 3-9: كثافات الحالات الكلية لكل من الحديد والهيدروجين

المقدمة العامة:

تلعب فيزياء المواد دورا مهما في تطبيقات التكنولوجيا الحالية بحيث تطورت في العديد من المجالات، ونظرا لأهمية المعادن في الصناعة والتكنولوجيا، خاصة بعد إكتشاف الطاقة البديلة (الطاقة الهيدروجينية) حيث تجرى أبحاث على إيجاد معدن يمكنه تخزين الهيدروجين.

تطورت نظرية ميكانيك الكم إنطلاقا من الميكانيك الكلاسيكي ويعد ميكانيك الكم حاليا أفضل متوفر عن العالم الفيزيائي وخاصة عن عالم الذرة، اهتم ميكانيك الكم بدراسة خصائص بعض المواد باستخدام معادلة شرودنجر وحلها لعدد محدد من الذرات و الجزيئات، أما في الأنظمة المعقدة تستخدم العديد من التقريبات للحصول على معلومات جد دقيقة و من بينها نظرية الكثافة التابعية DFT والتي تعمل تحت برنامج المحاكاة Wien2k الهدف منها هو إيجاد الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للأنظمة من خلال معرفة البنية الإلكترونية.

-في الفصل الأول: قمنا بدراسة غاز الهيدروجين تطرقنا فيها إلى (إكتشاف، تواجد، نظائر، الخصائص الفيزيائية الخصائص الفيزيائية والكيميائية وتقنيات التخزين للهيدروجين) كما تطرقنا أيضا إلى هيدريدات المعادن.

-الفصل الثاني: الدراسة النظرية بإستعمال نظرية الكثافة التابعية وأهم تقريباتها (معادلة شرودنجر، تقريب بورن _ ابن هيمر، نظرية هوهان بورغ وكوهين، معادلة كوهن شوم، طاقة التبادل والإرتباط، تقريب LDA و GGA، حلول معادلة كوهن شوم)، وتطرقنا لدراسة عامة عن برنامج Wien2k.

-الفصل الثالث: تحليل النتائج والمناقشة و تحديد الخصائص البنوية و الخصائص الإلكترونية (كثافة الحالة، وعصابات الطاقة). للعينة TiFeH.

الفصل الأول:

الهيدروجين

1-1- مقدمة:

من المنتظر أن يلعب الهيدروجين دوراً ريادياً في مجال الطاقة في المستقبل، ولاسيما وأن المواد الأولية لإنتاجه غزيرة، ودائرة إنتاجه واستعماله تمتاز بتوافق عالي مع شروط التنمية المستدامة. وبإمكان نظام طاقتي يعتمد على الهيدروجين كحامل طاقتي أن يجعل المصادر الطاقوية المتجددة في متناول المستهلك. والتطور التكنولوجي المتزايد الذي نتابعه في مجالات إنتاج الهيدروجين وأساليب تخزينه وطرق نقله وميادين استعماله سيفرضه حتماً على نطاق واسع. إن الهيدروجين كطاقة نظيفة سوف يسمح بالتأكيد بتخفيض كبير للمشاكل المرتبطة بالتلوث ومن ثم حماية البيئة. وبذلك فإن اقتصاد يعتمد على الهيدروجين و يستند إلى هيدروجين قابل للتجديد و غير ملوث هو هدف بيئي ذو جاذبية هائلة.

1-2- طاقة الهيدروجين البديلة:

نتيجة الاضمحلال التدريجي لمصادر الطاقة المعتمدة على الوقود الأحفوري ظهرت اقتراحات بالاتجاه نحو مصادر طاقة بديلة تعتمد على الهيدروجين، فظهرت دراسات حول التوجه نحو اقتصاد الهيدروجين من أجل استخدام الهيدروجين كحامل مستقبلي للطاقة مع العلم أن تكاليف هذا التوجه من بنية تحتية هيدروجينية مرتفعة جداً. تجدر الإشارة إلى أنّ الهيدروجين نفسه لا يعدّ عملياً ضمن ضوء التطبيقات الحالية مصدراً للطاقة، إنما هو عبارة عن حامل للطاقة، وذلك أنّ اعتباره مصدر للطاقة يكون في مفاعلات الاندماج النووي، والتي لا تطبق عملياً في شكل واسع.

1-3- لماذا الهيدروجين:

بما أن الهيدروجين غير متوافر بشكل حر في الطبيعة لذلك لا بد من إنتاج الهيدروجين من التحليل الكهربائي للماء أو أحد الطرق المعروفة الأخرى. وعدم توافره في الطبيعة يجعل منه حاملاً للطاقة مثل الكهرباء (وليس مصدراً رئيسياً للطاقة) مثل الفحم) إن الفائدة من اقتصاد الهيدروجين تعتمد على القضايا المتعلقة بمصادر الطاقة مثل. استخدام الوقود الأحفوري والتغير المناخي وتوليد الطاقة المتجددة إن جميع البلدان الصناعية في العالم تسعى اليوم لتمويل مشاريع تطوير قطاع الهيدروجين، حيث يظهر هذا الأخير يوماً بعد يوم كحامل مستقبلي للطاقة وقادر على الحلول محل الطاقات الاحفورية على المدى المتوسط و الطويل. هذه الوضعية الجديدة نتجت عن تفاعل مجموعة من العوامل منها :

--الاستنزاف المتزايد لمصادر الطاقة الاحفورية.

-تزايد الطلب العالمي على الطاقة خصوصا في الدول السائرة في طريق النمو.

-إمكانية تحويل جميع مصادر الطاقة الأولية (أحفورية، نووية، متجددة) إلى هيدروجين ما يعطي هذا الأخير خاصية حامل شامل للطاقة.

-غياب التلوث المرتبط بالتكنولوجيات الجديدة لاستعمال الهيدروجين و الضرورة الملحة لحماية البيئة وخاصة تخفيض انبعاثات غازات الاحتباس الحراري.

-ضرورة البحث عن تكنولوجيات مستدامة وتطوير مصادر الطاقة المتجددة.

-خلق مناصب عمل و الفرص الجديدة المرتبطة بالتطور في القطاع الصناعي للهيدروجين.

-الآثار الاقتصادية و المالية الناتجة عن هذا القطاع الجديد الذي هو في مرحلة تطور.

-الفوائد المتوخاة من التطور الملحوظ المسجل في السنوات الأخيرة في تكنولوجيات استعمال الهيدروجين خصوصا في مجال خلايا الوقود.

1-4-الهيدروجين:

هو عنصر كيميائي له الرمز **H** وله العدد الذري 1. يقع الهيدروجين في الجدول الدوري ضمن عناصر الدورة الأولى

وفوق عناصر المجموعة الأولى. في الظروف القياسية من الضغط والحرارة فإنّ الهيدروجين عبارة عن غاز عديم اللون والرائحة، سريع

الاشتعال، غير سام، ثنائي الذرة أحادي التكافؤ له الصيغة الجزيئية H_2 . أكثر نظائر الهيدروجين وفرةً هو البروتيوم، الذي له الرمز

1H ويتألف من بروتون واحد فقط دون وجود نيوترونات في النواة.

يعدّ الهيدروجين أخفّ العناصر الكيميائية وأكثرها وفرةً في الكون، حيث يشكّل 75% من حجم الكون. إنّ أغلب

الهيدروجين الموجود على الأرض يكون على شكل جزيئي وذلك بدخوله على شكل رابطة تساهمية في بنية الماء وأغلب المركبات

العضوية.

1-5- الخواص الفيزيائية للهيدروجين :

الخاصية	القيمة
الصيغة الجزيئية	H_2
الكتلة الذرية	1.008
طاقة التأين	13.6 ev
الألفة الإلكترونية	172kj/mol
درجة الغليان	$253C^0$
طاقة الرابطة	436kj

1-6- النظائر

للهيدروجين ثلاثة نظائر رئيسية وهي 1H ويدعى البروتيوم وله الرمز H ، و 2H ويدعى ديوتيريوم وله الرمز D ، و 3H ويدعى تريتيوم وله الرمز T وبذلك يعدّ الهيدروجين العنصر الوحيد الذي لنظائره أسماء مختلفة، حيث أن أسماء نظائر باقي العناصر يشار إليها باسم العنصر مرفقاً بعدد النيوترونات في النواة.

للهيدروجين نظائر مشعّة أخرى لا توجد في الطبيعة وهي هيدروجين (4) 4H و هيدروجين (5) 5H و هيدروجين (6) 6H بالإضافة إلى هيدروجين (7) 7H المصطنع حديثاً

كان العالم البريطاني هنري كفنديش أول من اكتشف الهيدروجين في مداخلة في الجمعية الملكية في لندن عام 1776 ، ثم كتب عنه جول فيرن سنة 1874 حيث تنبأ بقدم عهد للهيدروجين " :اعتقد أن الماء سيصبح يوماً وقوداً و الهيدروجين و الأكسجين المكونة لهالماء هو فحم المستقبل "

إن الهيدروجين هو العنصر الأكثر انتشاراً في الكون إذ يمثل % 75 من كتلة الكون و % 90 من الجزيئات التي تكونه، حيث يندر وجود الهيدروجين على شكل عنصر نقي في الطبيعة بل يوجد على شكل مركبات متحدة فيها مع معادن و عناصر أخرى قد يزيد عددها عن 92 عنصر.

مساحة الكرة الأرضية، كما يخترن في جوفها متحدا مع الكربون مكونا النفط و الغاز الطبيعي، و قد يكون ممتصا على شكل هيدريدات بواسطة بعض المعادن كالليثيوم و التيتانيوم... الخ. وهكذا فإن هذا العنصر يمكن أن يلعب دورا هاما كمصدر للطاقة البديلة.

1-7- دوره في نظرية الكم

نظراً للبنية الذرية البسيطة لذرة الهيدروجين حيث تتألف من بروتون واحد وإلكترون واحد، فإنها استخدمت لتفسير نظرية البنية الذرية، وذلك عن طريق تفسير طيف إصدار الهيدروجين في المجال المرئي. تعدّ ذرة الهيدروجين على سبيل المثال، الذرة الوحيدة المعتدلة التي لها حلّ في معادلة شرودنغر

1-8- إنتاج الهيدروجين:

إن إنتاج الهيدروجين بالطرق الكلاسيكية أي من خلال الطاقة الاحفورية ليس له أهمية كبيرة لأنه يؤدي إلى انبعاث غازات الاحتباس الحراري، كما انه من المفيد استعمال الطاقة الاحفورية مباشرة دون المرور بالهيدروجين. ومن ثم فإن إنتاج الهيدروجين سوف يكتسي أهمية بالغة إذا تم إنتاجه بطرق نظيفة أي باستعمال الطاقات المتجددة (الطاقة الشمسية، طاقة الرياح، طاقة الحرارة الجوفية...) من اجل إنتاج الكهرباء الضرورية للتحليل الكهربائي.

تأتي طرق إعداد الهيدروجين من الفيزياء و الكيمياء أو من البايولوجيا و يمكن تلخيص طرق إنتاج الهيدروجين فيما يلي :

1-8-1 التحليل الكهربائي :

وهي الطريقة الأكثر شيوعاً ويتم ذلك عن طريق تمرير تيار كهربائي في الماء مما يؤدي إلى تحليله إلى عنصريه، وتصل نسبة الكفاءة هنا إلى % 80 تنخفض إلى % 30 بحساب كفاءة عملية توليد الكهرباء من مصدر آخر. ومن ثم فإن البعض يرى أن

الاستخدام الناجح للمصادر الأولية للطاقة كالتقنية الشمسية وطاقة الرياح وغيرها والتي قد تكون في مناطق بعيدة عن مراكز العمران يكمن في استخلاص الهيدروجين الذي ينقل بشتى الطرق إلى تلك المراكز لاستهلاكه.

1-8-2 التحليل الحراري :

ويتم ذلك بتسخين بخار الماء إلى 2500°C وعندئذ يتحلل الماء إلى عنصريه الهيدروجين و الأكسجين، يتم الحصول على الأول و التخلص من الثاني إذا لم تكن هناك حاجة إليه، لكن المشاكل التي تعترض هذه الطريقة تتمثل في الحصول على الحرارة اللازمة لهذه العملية والتي لا تتوفر حتى في المفاعلات النووية فمياه وغازات التبريد لا ترتفع حرارة إلى أكثر من 800°C ، كذلك فان الطاقة الشمسية وغيرها لا توفر هذا القدر من الطاقة، وتوفير الأجهزة والأدوات القادرة على تحمل درجات الحرارة هذه هي أيضا مشكلة أخرى.

1-9-9 تقنيات تخزين الهيدروجين :

يعد تخزين الهيدروجين مشكل من المشكل التي تواجه العلماء لأن صعوبته تخزين على شكل غاز تواجهنا مشكلة الحجم، وإن تم تخزينه على شكل سائل الأخطار والحجم لذلك فطريقة الأمثل في سبيكة معدنية، فيتم حفظه بعدة طرق منها طريقة الضغط المرتفع، التبريد الشديد أو بواسطة المركبات الكيميائية التي لها القدرة على تحرير الهيدروجين بتوفر عوامل محددة مثلا هيدريد يطلق غاز الهيدروجين عند تلامسه مع الماء أو بفعل الحرارة..

1-10-10 خزن الهيدروجين و نقله:

هناك ثلاث طرق سائدة لخزن الهيدروجين :

- كغاز هيدروجين في خزانات ذات ضغط عال وهذه الطريقة لها الأفضلية.

- كسائل مبرد جدا.

- كمزيج من سائل بارد و هيدروجين صلب.

- إمكانية تخزين الهيدروجين من خلال امتصاصه في مادة سائلة أو صلبة.

- سندرس هذه الأخيرة والمتمثلة في تخزين الهيدروجين في المادة الصلبة

11-1- تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة:

لأن تخزين الهيدروجين في الحالة الغازية و الحالة السائلة يتم في خزانات كبيرة الحجم التجأ العلماء لابتكار طريقة جديدة لتخزينه في المواد الصلبة ويتم ذلك بطرق مختلفة.

12-1- الهيدريدات:

هي المركبات الكيميائية التي تحتوي على الهيدروجين, غالباً ما يطلق اسم الهيدريدات عند ارتباط الهيدروجين مع عناصر المجموعة الأولى والثانية وتصنف الهيدريدات تبعاً لطبيعة الارتباط الرئيسي بين الهيدروجين والعنصر الآخر ومنها الهيدريدات المعدنية التي يتم الارتباط فيها مع معدن.

1-12-1- هيدريدات المعادن:

وتتشكل بفعل المعادن النقية أو السبائك القادرة على امتصاص الهيدروجين داخلها حيث يتصرف المعدن مثل إسفنج ويمتص ذرات الهيدروجين بدلاً من جزيئاته في درجة حرارة وضغط معينين, ويتم ذلك من خلال تعبئة غاز الهيدروجين في خزانات تحت الضغط مع المعدن فيرتبط بالشبكة البلورية لهذا الأخير بحدوث تفاعل ماص للحرارة, ويطلقه بالتفاعل العكوس بامتصاص الحرارة و المادة الماصة الفعالة هي التي يمكنها امتصاص الهيدروجين في درجة حرارة وضغط الغرفة, وتحريره بشروط سهلة التوفير.

13-1- إحتياطات الأمان:

1. إن الهيدروجين يشتعل بلهب غير مرئي ذو درجة حرارة عالية لذلك يجب الحذر الشديد من أن يمس الجلد .
2. إن الهيدروجين السائل و بسبب الحرارة المنخفضة جداً له يؤدي إلى حدوث ما يسمى بالحرق البارد و هو أشد تأثيراً من الحرق المعروف و يؤدي إلى حدوث وذمة تتضخم بشكل كبير و سريع..

3. إن الهيدروجين من أكثر العناصر نفوذاً على الإطلاق لذلك يجب ارتداء الملابس الواقية و القفازات و واقيات الوجه عند عمليات التعبئة و التفريغ أو عند صيانة الشبكة و الصمامات و عند فك كل ما يمر به الهيدروجين.
4. تنشق الهيدروجين خطير و يسبب حرقاً في الجهاز التنفسي . و بالتالي نجد ضرورة الحذر عند التعامل مع الهيدروجين مع العلم أن الالتزام التام بتعليمات الأمان يضمن بشكل كامل سلامة الشخص فالهيدروجين عنصر أمين بمدى إدراكنا لكيفية التعامل معه.

الفصل الثاني:

الطرق العددية وبرنامج

Wien2k

2-1- مقدمة :

تحتوي المواد الصلبة على الأنوية موجبة الشحنة والإلكترونات سالبة الشحنة تتفاعل كهربائيا فيما بينها (تفاعل نواة - نواة, إلكترون - نواة , إلكترون - إلكترون).

من أجل إيجاد الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للأنظمة البلورية ومن أجل معرفة البنية الإلكترونية لهذه الأنظمة نستخدم على حل معادلة شرودينغر المتعددة الإلكترونات إلا أن حل مثل هذه المسائل يكون معقدة, لذلك نقوم بتبسيطها إلى نظام معادلات أحادي الإلكترونات ليسهل حلها عدديا . ونستعمل لهذا التقريب نظرية الكثافة التابعية.

2-2- معادلة شرودنجر للبلورة: تعتبر معادلة شرودنجر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات, حيث يوصف نظام الجسيمات المتفاعلة من أيونات وإلكترونات بالمعادلة التالية: [2]

$$H\psi = E\psi \dots \dots \dots (2-1)$$

حيث:

H يمثل الهاملتونيان

E طاقة النظام

ψ دالة الموجة

الهاملتونيان الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها وفي بعض الحالات طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي في غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتون بالشكل التالي:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{e-N} + V_{N-N} \dots \dots \dots (2-2)$$

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} (\nabla_i^2) \dots \dots \dots (2-3)$$

$$T_N = \sum_i \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} (\nabla_\alpha^2) \dots \dots \dots (2-4)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{2} \frac{e^2}{(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} \dots \dots \dots (2-5)$$

$$V_{eN} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i;\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha e}{(|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|)} \dots \dots \dots (2-6)$$

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha;\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{(|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|)} \dots \dots \dots (2-7)$$

حيث المعاملات:

I أو J خاصة بالإلكترونات

α و β خاصة الأنوية

m و M كتلة الأنوية والإلكترونات على الترتيب

$Z_\alpha e$ شحنة الأنوية،

$(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)$ المسافة بين نواتين α و β ،

$(\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha)$ المسافة بين الإلكترون i والنواة α

$(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ المسافة بين الإلكترونين i و j

في حالة السكون معادلة شرودنجر تكون مستقلة عن الزمن

$$H\psi(r; R) = E\psi(r; R) \dots \dots \dots (2-8)$$

بحيث ψ تمثل دالة الموجة وتتعلق بكل إحداثيات الجسيمات سواء إلكترونات أو أنوية، E القيم الذاتية الموافقة

معادلة شرودنجر ل N ذرة تحتوي على $3(Z + 1)N$ متغير، وبهذا تعتبر معادلة شرودنجر مستحيلة الحل ومن أجل تبسيطها

وتسهيل حلها وضعت عدة تقريبات. [2]

2-3- نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT, Density Functional Theory): هي

أحد أهم الطرق المستعملة في الفيزياء و الكيمياء النظرية و بواسطتها نستطيع أن نحدد خصائص نظام متعدد الجسيمات، الطاقة الكلية للنظام، الكثافة الإلكترونية للمدارات، المعاملات الفيزيائية والضوئية للمادة....)، وهي واحدة من أكثر الطرق استخداما في العمليات الحاسوبية لحل معادلة شرودنجر بسبب إمكانية تطبيقها على أنظمة متنوعة و سرعة العالية، تستخدم ضمن

برنامج Wien2k

2-4- تقريب بورن _ أبون هيمر: نظرا لحركة الإلكترونات السريعة جدا بنسبة لحركة الأنوية يفترض هذا التقريب أن

النواة ساكنة بنسبة للإلكترونات أي الطاقة الحركية لها معدومة $T_N = 0$ ، وأن طاقة التفاعل بين الأنوية ثابتة $V_{NN} =$

[5] cte ومنه يصبح المهملتون H بالصيغة التالية :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \dots \dots \dots (2-9)$$

وتصبح معادلة شرودنجر بالشكل التالي:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \dots (2-10)$$

حل معادلة شرودنجر نستعين بمجموعة من الطرق لهترينفوك الأساس فيها أن يكون الإلكترون حر وتستخدم هذه الطريقة بكثرة في الكيمياء الكمية لدراسة الجزيئات و الذرات, بينما في الجسم الصلب فتستخدم عدة طرق حديثة وأكثر دقة وفعالية مثل نظرية الكثافة التابعة DFT.

2-5- نظرية هوهانبرغ وكوهين : نظرية الكثافة التابعة تركز على نظريتين هما هوهانبرغ و كوهين

النظرية الأولى: يتم فيها تعريف الطاقة الكلية E لنظام من N إلكترون المتفاعلة في الحالة الأساسية بوجود كمون خارجي V_{ext} للأتوية, على أنها دالة وحيدة للكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ بالشكل التالي

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr^3 \dots\dots\dots(2-11)$$

حيث

$$F[(\rho)] = T[(\rho)] + V_{e-e}[\rho(r)] \dots\dots\dots 2-11$$

مع: $F[(\rho)]$ دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.

T طاقة حركية.

V_{e-e} طاقة التفاعل إلكترون - إلكترون.

النظرية الثانية: تظهر أن الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية توافق أقل قيمة لطاقة, وكل الخصائص الأخرى تكون تابعة لهذه

الكثافة. $E(\rho_0) = \min E(\rho)$ مع ρ_0 هي كثافة الحالة الأساسية

2-6- معادلة كوهان-شوم (Equation de kohn-Sham): [3]

يتم فيها كتابة معادلة الطاقة بالشكل التالي:

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext} \rho(\vec{r}) d^3r \dots (2-12.)$$

حيث:

$T_0[\rho(\vec{r})]$ الطاقة الحركية للغاز الإلكتروني في الحالة الأساسية (الاستقرار)

$E_H[\rho(\vec{r})]$ حد هرتري للإلكترونات

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ طاقة التبادل والإرتباط

V_{ext} كمون خارجي يؤثر على النظام الإلكتروني

2-7- حل معادلة كوهان شوم: تتركز معظم حسابات عصابات الطاقة على DFT وتترتب حسب استخدامها

للكثافة، الكمون ومدارات كوهان-شوم، ومن بينها طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً $FP-LAPW$ والتي تعتمد على

مدارات كوهان-شوم [6] وتعطي معادلة الموجة الأساسية بالشكل التالي

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \dots \dots \dots \quad 2-13:$$

حيث $C_{i\alpha}$ معامل النشر للدالة الموجية و $\phi_\alpha(r)$ المعادلة الأساسية

حل معادلة كوهان شوم يتطلب تعريف المعامل $C_{i\alpha}$ لكل مدار مشغول بحيث تكون الطاقة الكلية في قيمة دنيا، وتطبق على

النقاط عالية التناظر في منطقة بريلوان الأولى لتسهيل الحساب وبحكم وجود تنافر بين الإلكترونات تستخدم حلقة تكرارية ولأجل

تحقيق التقريب المطلوب أدخلت الكثافة الأولية للشحنة ρ_{in} في الحساب.

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \dots \dots \dots (2-14) \text{ شوم تعطى}$$

حيث : H هملتونيان كوهان - شوم و S مصفوفة التغطية..

2-8- طاقة التبادل والارتباط (fonctionnelle d'échange et corrélation) والتي يعبر

عنها بالمعادلة التالية... (II-16)..... $E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - T_0[\rho] - V_H[\rho]$ ليس لها قيمة مضبوطة و لأن

حل معادلة كون شام مرتبط بطاقة التبادل و الارتباط فتعتمد عدة تقريبات لإعطائها في شكل تحليلي و التقريب المستعمل بكثرة

في هذه الحالة تقريب الكثافة الكلية (LDA (L'approximation de la densité locale و تقريب التدرج

المعمم (GGA (L'approximation du gradient généralisé

2-9- تقريب الكثافة الكلية : LDA: تجرى الدراسة على نظام متجانس أو شبه متجانس (غاز إلكتروني منتظم

حيث ρ ثابتة) طاقة التبادل والارتباط متعلقة فقط بالكثافة الإلكترونية في نقطة r بإهمال كل التأثيرات التي تجعل النظام غير

متجانس (نعتبر الكثافة ثابتة أو تتغير ببطء شديد) يعبر عن طاقة التبادل والارتباط لجزء ε_{xc} بالشكل: (2...17)

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)d^3r...$$

تقريب LDA يعتبر ε_{xc} طاقة كلية وهي مقسمة لجزئين بحيث: $\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$

مع ε_c طاقة الارتباط و ε_x طاقة التبادل, هذا التقريب لا يستعمل إلا في حالة غاز إلكتروني منتظم و نعلم أنه في الأنظمة

الحقيقية الكثافة الإلكترونية لا تكون منتظمة محليا (في منطقة معينة) لهذا السبب يستعمل في الغالب تقريب التدرج المعمم .

2-10- تقريب التدرج المعمم:

LDA أدخل لتحسين دقة النتيجة المتحصل عليها بحيث يتم كتابة طاقة التبادل و الارتباط كدالة للكثافة الإلكترونية $\rho(r)$

والتدرج $|\nabla\rho(r)|$ لا يؤخذ كخاصية منتظمة للغاز الإلكتروني

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)]d^3r.....(2-18)$$

2-11-تعريف بالبرنامج wien2k:

تم تطوير برنامج المحاكاة wien2k في معهد كيمياء المواد بالجامعة التقنية في فينا وتم نشره من طرف (Blaha , p,Schwarz) في الحواسيب في السنوات التي مضت ذلك أجريت عدت تحديثات ' وقد وضعت الإصدارات من برنامج wien الأصلي ومنها (wien97 , wien 95 , wein93) حيث سميت حسب سنة نشرها إلا أن نسخته wien2k لعام 2000 شهدت استخداما كبيرا وهذا للتحسن الكبير الذي عرفته لاسيما من حيث السرعة و سهولة الإستخدام, ويعمل هذا البرنامج تحت نظام التشغيل UNIX.[3]

ويتكون هذا البرنامج من عدة برنامج مستقلة لاجراء عمليات حسابية للبنية الإلكترونية في المواد الصلبة وهذا اعتمادا على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) فيمكن من خلاله حساب :

*عصابات الطاقة وكثافة الدوال لسطح فيرمي .

*الكثافة الإلكترونية وكثافة السبين وعوامل البنية للأشعة السينية .

*إستقطاب السبين (في حالة ما إذا كانت البنية تتعلق بالعازل الكهربائي الشفاف).

*ندرج الحقل الكهربائي .

*الطاقة الإجمالية , القوى النووية , هندسة توازن الذرات في الفضاء (تحسينات البنيوية).

*الخصائص البصرية .

*إنبعاثات وامتصاصات الأشعة السينية RX.[3]

2-11-1- مميزات برنامج Wien2k:

يتم العمل على Wien2k بإدخال معاملات البنية البلورية و مواقع الذرات في البلورة و نوعها ثم نقوم بتحديد بعض الاختبارات على طريقة الحساب كشيء الكمون المستعمل و دقة الحساب , نشغل دورة SCF ونباشر في الحساب الخصائص البنيوية و الالكترونية للمادة. [3]

يمكن اضافة برامج مرفقة ل Wien2k كبرنامج XceysDen الذي يسمح بمشاهدة ثلاثية الابعاد لبنية المادة والكثافة الإلكترونية وغيرها .

يقوم البرنامج برسم المنحنيات تلقائيا مع وضع البيانات اللازمة لذلك وإستنتاج بعض المعاملات الفيزيائية تلقائيا بفضل قاعدة بياناته التي تحوي معلومات حول عناصر الجدول الدوري.

2-11-2- الأنظمة الإبتدائية للحساب :

1-NN (أبعاد الجوار الأقرب): هذا البرنامج يستعمل الملف case.Struct, والذي تكون فيه المواقع الذرية في الخلية الوحدة محددة , من أجل حساب أبعاد الجوار الأقرب لكل الذرات , ويتحقق من أنها لا تتجاوز أنصاف الأقطار الذي المرافقة إذا كان هناك تجاوز , فإن رسالة تظهر على الشاشة خطأ. بالإضافة إلى هذا , فإن أبعاد الجوار الأقرب الموالي الأعلى ب fمرة من بعد الجوار الأقرب f. لا بد أن تكون محددة تلقائيا تكتب في ملف المخرجات الذي يسمى case.outputnn قطر المجال الذري يسمح بإضافة ملف التحكم (cas. struct) وملف الإخراج لهذا يسمى (case.outputnn)

2-SGROUP: يحدد مجموعات الفضاء للبنية المعرفة في الملف (cas. Struct) الذي تكون فيه معلومات عن (نوع الشبكة , ثابت الخلية الذرات المركبة) ويحدد فضاء المجموعات ويستخدم الشحنات النووية لإنتاج الاختلافات للذرات الإستثنائية , كما يمكنه إيجاد أصغر خلية الوحدة , ويجعل ملف الإخراج هو case.struct sgroup اعتماد على الملف السابق case.struct, ينفذ هذا البرنامج على الأوامر التالية:

case.outputsgen [-wo case.struct sgroup] -wi case.struct Sgroup

3- التماثل (SYMMETRY): هو البرنامج الذي يسمح بحساب عمليات التناظر للمجموع الفضائي حيث المعلومة الواردة تكون في الملف (cas.struct) الذي يعطي معلومات عن نوع الشبكة , مواضع الذرات إلخ. كما يمكن أن نحدد من خلاله المواقع النووية المختلفة والمصفوفة التناوب المقابلة .

برنامج **LSTART**: ينتج الكثافة الإلكترونية للذرات الحرة ويحدد كيفية التعامل مع المدارات المختلفة في عصابة الطاقة . حيث أن هذا النظام ينتج الكثافات الذرية التي يستخدمها dstart حتى يجد كثافة الحالات الذرية الأولية من خلال حسابات .

KGEM-4 : يولد شبكة في نقطة K غير القابل للإختزال من للاختزال المنطقة بريليونين الأولي (Z.B) وهي تحدد عدد العناصر في جميع أنحاء ZB K الأولى .

DSTART-5: يتكون من خمسة برامج فرعية يصدر الكثافة الأولية لحلقة SCF من خلال تراكم كثافة ذرية تنتج في Lstart. كما يسمح بتهيئة حساب تم إنشاؤه باستخدام كل القوائم لحلقة SCF ثم تبدأ العملية مع التكرار حتى ملاقة

الحل هذه الحلقة يتم إستدعاؤها بواسطة run_lapw [Blaaha P. et al 2001].

LAPW0: يحسب الكمون الكلي انطلاقا من الكثافة

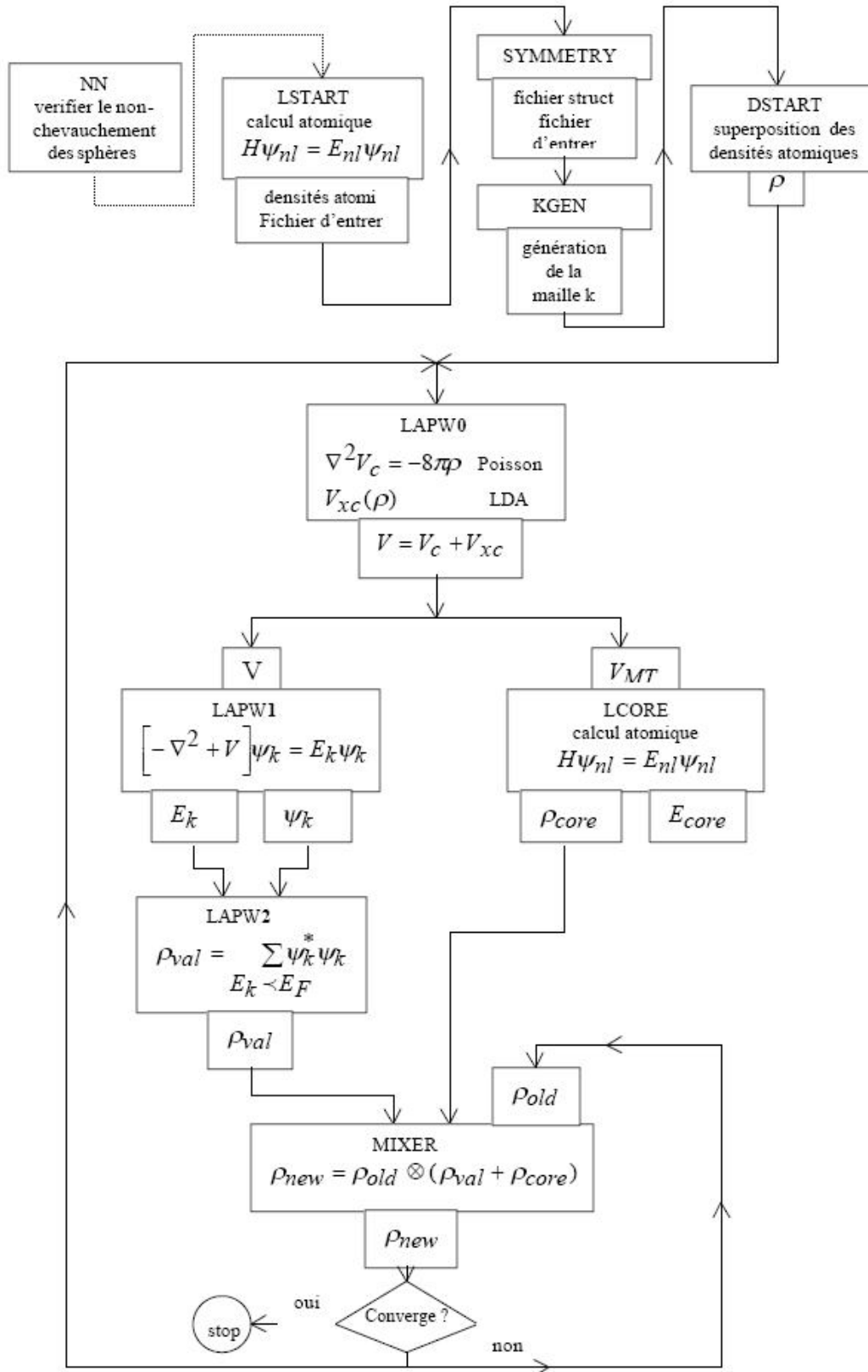
LAPW1: يحسب عصابات التكافؤ, المقدار الخاص والشعاع الخاص

LAPW2: يستخدم ملف cas.vector ليحسب طاقة فرمي, توسعات الكثافة الإلكترونية للتكافؤ.

LCORE: يحسب الحالات القلبية للكمون في الجزء الكروي .

MIXER: برنامج فرعي يستخدم الكثافة الإلكترونية القلبية, الحالات النصف قلبية وحالات التكافؤ تخلط لإنتاج الكثافة

كلية جديدة تستخدم في التكرار [4] .



الشكل 1-2: خوارزمية برنامج Wien2k

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً: (LAPW) [5]

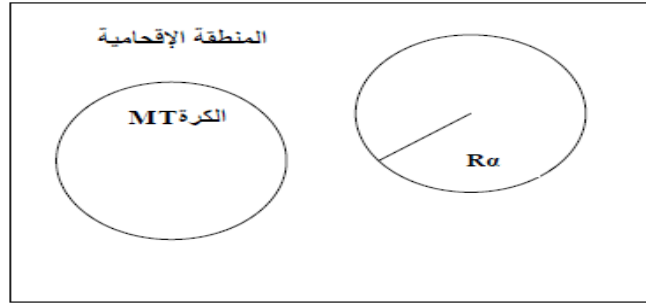
La méthode linéaire des ondes planes augmentées

طريقة الامواج المستوية المتزايدة: تم عرضها من طرف أندرسون (Andersen) هي والكمون الكامل LAPW

FP-من أجل تحسين طريقة الموجة المستوية المتزايدة (APW) لسلاطير (SLATER)

ولكتابة دالة الموجة للإلكترونات أخذ سلاطير شكل دالة الإلكترونات الخاصة بكمون (خلية النحل) أو ما يسمى

بكمون (M.T)، والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين



الشكل (2.II) كمون كرة (M.T)

المنطقة الأولى داخل كرة (M.T) تشمل كل من الأنوية والإلكترونات القلبية شديدة الارتباط بها.

المنطقة الثانية المنطقة الإقحامية تحيط بالكرات وتشمل الإلكترونات للمدارات الخارجية ضعيفة الارتباط بالأنوية.

حيث R_α : يمثل نصف قطر الكرة (M.T) والتي تعطي بالعلاقة التالية:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases}$$

حيث Ω : حجم الخلية الوحدة، $Y_{lm}(r)$ الدالة التوافقية للكروية، C_G معاملات النشر.

وتكون حلول معادلة الشروود نجر كالآتي:

1- حلول شعاعية داخل الكرة (M.T)،

2- موجة مستوية في المنطقة الإقحامية.

و $U_l(r)$ هي حلول منتظمة لمعادلة شروودنجر للجزء الشعاعي الذي يكتب :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l^{(1)}(r) = 0 \quad (2-19)$$

حيث: $V(r)$ الكمون الكروي و E_l الطاقة الخطية

ولضمان استمرار الدالة $\emptyset(r)$ على سطح الكرة (M.T) تنشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات C_G الخاصة بالأمواج المستوية في

المنطقة الإقحامية، بعد الحساب الجبرية نجد:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_l)} \sum_G C_G j_L(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G)$$

طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل: FP-LAPW

في طريقة FP-LAPW الدالة الأساسية داخل كرة (M.T) تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية

$$[5] \quad U_l(r) Y_{lm}(r) \text{ وتمتاز باشتقاق } U_l^{(1)}(r) Y_{lm}(r) \text{ بالنسبة للطاقة.}$$

$$\emptyset(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \{ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l^{(1)}(r) \} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2-20)$$

الدالة U_l تعرف مثل دالة الطريقة (APW) والدالة $U_l^{(1)}(r) Y_{lm}(r)$ تخضع لشرط التالي

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0$$

في الحالة اللانسيبية الدوال U_l و $U_l^{(1)}$ المستمرة دوماً على سطح كرة (M.T) أي مستمرة مع الموجة المستوية في الخارج. إذن

الدالة APW تصبح دالة أساسية للطريقة LAPW أين المعاملات B_{lm} المكافئة للدالة $U_l^{(1)}$

لها نفس طبيعة الدالة LAPW وهي الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الإقحامية. داخل الكرة الدالة LAPW تعتمد على

الدالة الدالة APW لأن E_l تختلف قليلاً عن عصابة الطاقة E . الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية APW معناه أن

الدالة U_l يمكن أن تنشر على شكل الدالة المشتقة والطاقة E_l بالشكل:

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l)U_l(E, r) + 0(E - E_l)^2$$

حيث: $0((E - E_l)^2)$ تمثل الخطأ الرباعي للطاقة.

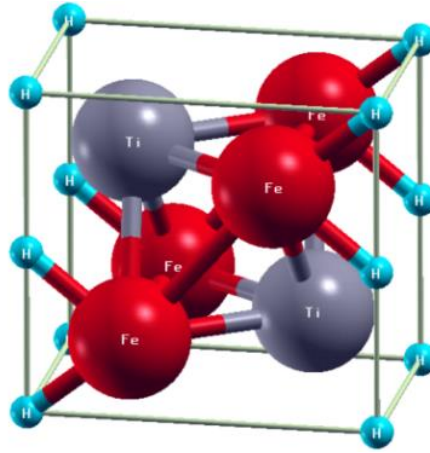
الفصل الثالث:

النتائج والمناقشة

1-3- مقدمة

المركب الذي تناولناه في هذه الدراسة هو $TiFeH$ ذو بنية اطروريك (الشكل 1.3) [8]. فضاء المجموعة لهذه البنية هو P_{2221} (17). باستخدام برنامج Wien2k و التقريب GGA قمنا بحساب الخصائص البنوية والإلكترونية. قمنا أولاً بإدخال الثوابت التجريبية الآتية [8]:

$$a_{exp}=2.299 \text{ \AA} \text{ و } b_{exp}=4.563 \text{ \AA} \text{ و } c_{exp}=4.368 \text{ \AA}$$



شكل:1-3: بنية العينة $TiFeH$

3-2- الملف الرئيسي للبنية

لدراسة المركب $TiFeH$ يجب تحضير الملف الأساسي للبنية وذلك بتباع الخطوات الآتية:

- ✓ فتح البرنامج Wien2k
- ✓ فتح النافذة STRUCT GEN
- ✓ إدخال المعطيات (إسم البنية $TiFeH$ ، ثوابت البنية والمتمثلة في القيم التجريبية: $a_{exp}=2.299 \text{ \AA}$ ، $b_{exp}=4.563 \text{ \AA}$ و $c_{exp}=4.368 \text{ \AA}$)
- ✓ فضاء المجموعة... P_{2221} (17)
- ✓ $R_{mt}(H)=1.3$ و $R_{mt}(Ti)=R_{mt}(Fe)=1.8$
- ✓ إدراج إحداثيات ذرات العينة، Ti ، Fe و H في الجدول III-1.

الجدول:1-3: إحداثيات ذرات العينة TiFeH

Z	Y	X	الوضعية	الذرات
0.25	0.757	0.5	الوضعية 1	Ti
0.75	0.243	0.5	الوضعية 2	
0.25	0.2941	0.0	الوضعية 1	Fe
0.75	0.7059	0.0	الوضعية 2	
0.0	0.0	0.0	الوضعية 1	H
0.5	0.0	0.0	الوضعية 2	

3-3- ثوابت الدقة Rmt و نقاط k

أخذت طاقة الفصل تساوي الى 8Ry وذلك لفصل حالات التكافؤ عن حالات القلبية (حالات التكافؤ لكل من Ti ، Fe ،

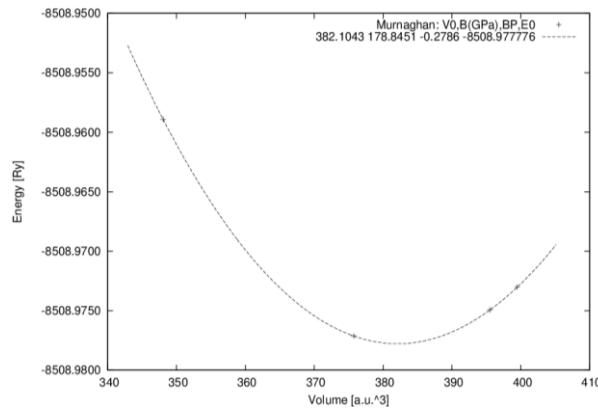
و H هي: $H (1s^1)$; $Fe (3s^2 3p^6 4s^2 3d^6)$ et $Ti (3s^2 3p^6 4s^2 3d^2)$.

دقة القياس تستوجب $R_{mt} = 9$ و نقاط k (3000)

3.3 تحديد حجم البنية في حالة التوازن

إستخدمننا أسلوب ماركس [9] لتحديد ثوابت البنية. استخدمنا أيضا إسقاط منحني الطاقة كدالة للحجم على معادلة مرناقا.

الشكل 2-3 يوضح تغير الطاقة بدلالة الحجم.



شكل 2-3: تغير الطاقة بدلالة الحجم

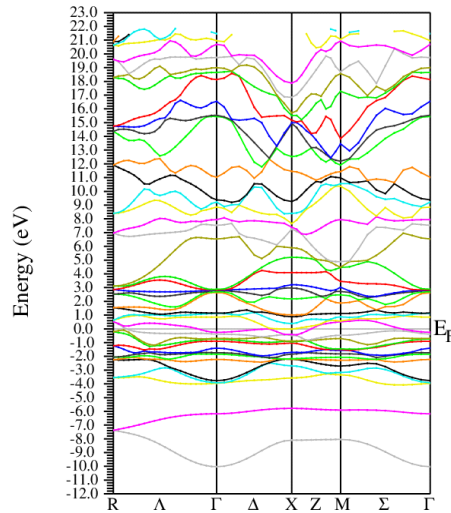
تم حساب ثوابت البنية في حالة التوازن باستخدام البرنامج Wien2k والتقريب GGA (الجدول 2.3). الثوابت البنية المتحصل عليها وجدت في مجال القيم التجريبية والنظرية المتحصل عليها سابقا.

الجدول 2-3: ثوابت الشبكة للعينه TiFeH

ثوابت الشبكة	المراجع	A (Å)	B (Å)	C (Å)
القيم المتحصل عليها	القيم المتحصل عليها	2.932	4.515	4.276
تجريبية	[8]	2.966	4.522	4.370
نظرية	[9]	2.889	4.529	4.264

4-3 بنية أشرطة الطاقة

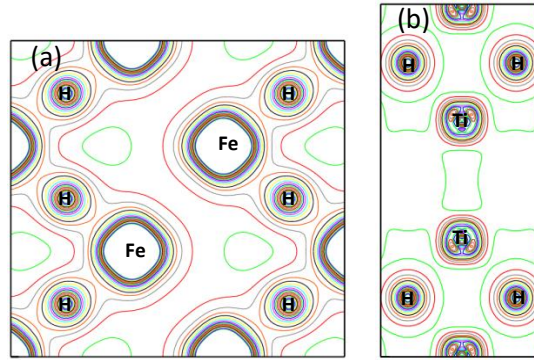
كما هو موضح في الشكل 3-3 للبنية أشرطة الطاقة الهيدريد TiFeH لديه بنية ذات طابع معدني بسبب غياب الحزمة المانعة والإلكترونات تجتاز مستوى فرمي. المحاور Δ ، Λ ، و Σ تمثل محاور الشبكة العكسية. النقاط Γ ، X و M تمثل النقاط ذات التناظر الكبير.



شكل 3-3: بنية أشرطة الطاقة للمركب TiFeH

3-5 - كثافة الإلكترونية

تبعاً للكثافة الإلكترونية للهيدريد TiFeH لكل من المستوي (100) و المستوي (011) المبين في الشكل 3-4 ، نلاحظ بأن الكثافة الإلكترونية تمتد بصورة كبيرة من الموضع الذري الحديد الى الموضع الذري الهيدروجين. نلاحظ كذلك غياب الكثافة الإلكترونية على أعلى إمتداد كل من الموضع الذري التيتان والهيدروجين. في أنظمة المكونة من معدن والهيدروجين، التيتان لديه ألفة إلكترونية مع الهيدروجين أكبر بكثير من الحديد. تفسير هذه النتيجة يرجع الى حقيقة ان نوعية الرابطة بين الحديد والهيدروجين تعتبر ميزة من المميزات الأساسية المستعملة في تخزين الهيدروجين في المركبات الصلبة.

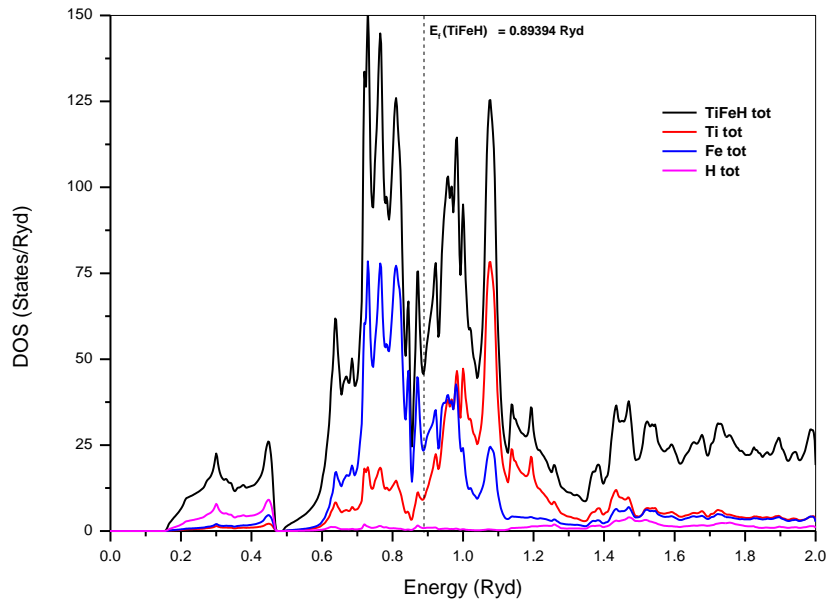


شكل 3-4: الكثافة الإلكترونية للهيدريد TiFeH لكل من المستوي (a) (100) و المستوي (b) (011)

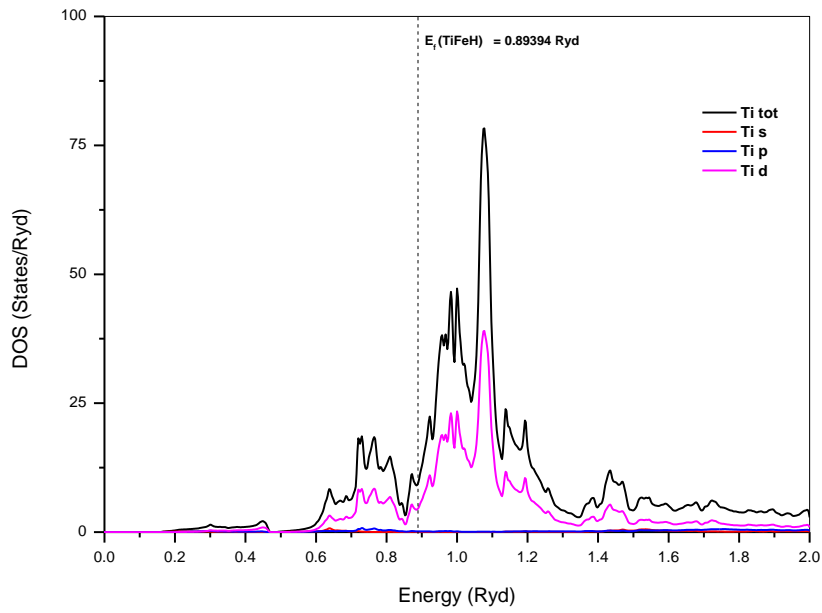
3-5 كثافة الحالات

كثافات الحالات الكلية لكل من المركب TiFeH، التيتان، الحديد والهيدروجين موضحة في الشكل III-5.. هذا الأخير يوضح سيطرت كثافة الحالات الكلية لحديد في مجال الطاقات من 0.52 Ry الى 1 Ry وهي المسؤولة على الرابطة البنوية. جل الحالات التي لا تساهم في الرابطة يتم وصفها بواسطة كثافة الحالات الكلية للتيتان فوق الطاقة 1 Ry. مساهمة كثافة الحالات الكلية للهيدروجين حددت في مجال الطاقات الدنيا من 0.17 Ry الى 0.48 Ry.

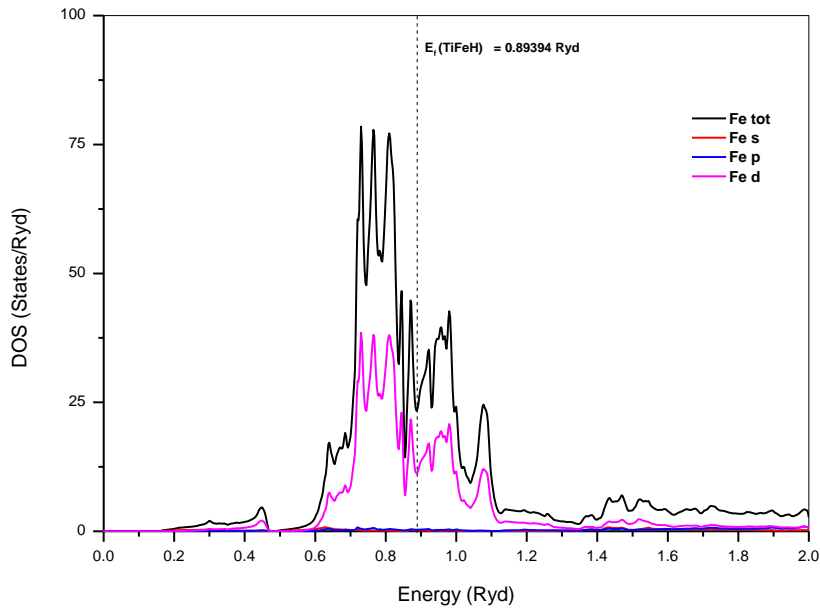
كثافات الحالات الجزئية لكل من التيتان والحديد تبين بأن كثافة الحالات 3d هي الغالبة بالنسبة للكثافات الأخرى (أشكال 3-6 و 3-7). الأشكال 3-8 و 3-9 توضح تفاعل التهجين بين الحالات 3d Fe و 1s H أقوى من الحالات 3d Ti و 1s H. طبيعة هذا التفاعل تعتبر ميزة أساسية تستعمل في تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة.



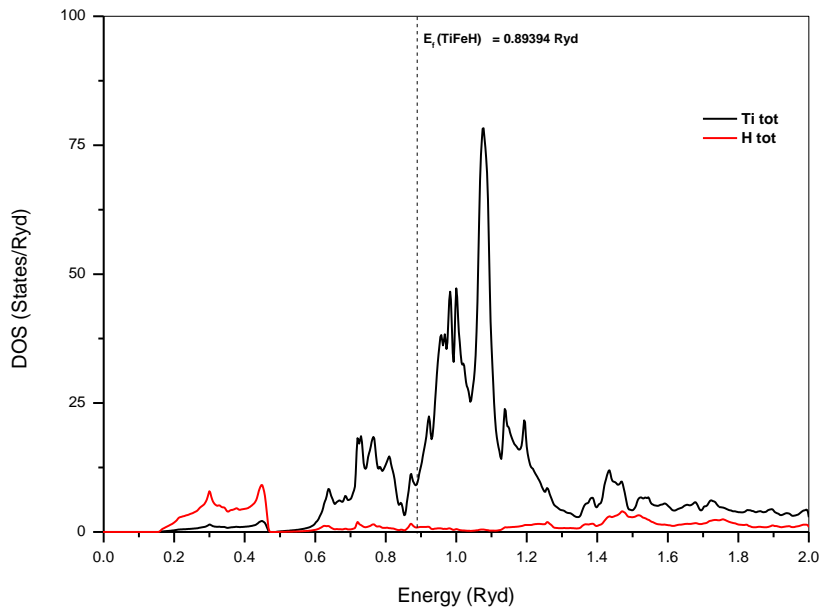
شكل 3-5: كثافات الحالات الكلية لكل من المركب TiFeH ، التيتان، الحديد والهيدروجين



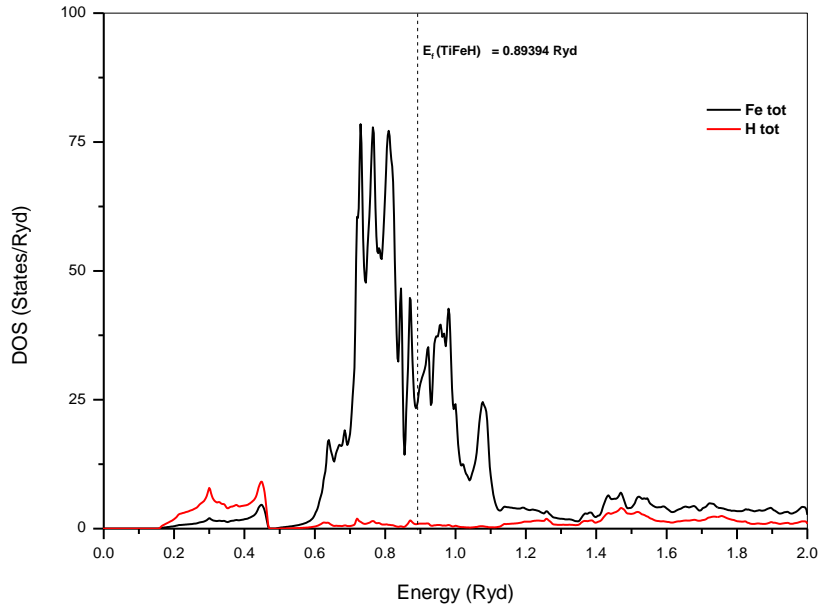
شكل 3-6: كثافات الحالات الكلية والجزئية للتيتان



شكل 3-7: كثافات الحالات الكلية والجزئية للحديد



شكل 3-8: كثافات الحالات الكلية لكل من التيتان والهيدروجين



شكل 3-9: كثافات الحالات الكلية لكل من الحديد والهيدروجين

الخاتمة العامة

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للهيدريد TiFeH باستخدام برنامج Wien2k. هذا البرنامج يركز

على نظرية التابعية للكثافة وعلى أساس الأمواج المستوية الخطية المتزايدة. التقريب المستعمل هو GGA.

النتائج المتحصل عليها يمكن تلخيصها كما يلي:

- ✓ ثوابت الشبكة التي تم حسابها في مجال القيم التجريبية والنظرية السابقة.
- ✓ الكثافة الإلكترونية تمتد بصورة كبيرة من الموضع الذري (الحديد) الى الموضع الذري (الهيدروجين).
- ✓ أشربة الطاقة تبين ان الهيدريد TiFeH لديه بنية ذات طابع معدني بسبب غياب الحزمة المانعة والإلكترونات تحتاز مستوى فرمي.
- ✓ تفاعل التهجين بين الحالات 3d Fe و 1s H أقوى من الحالات 3d Ti و 1s H والتي تعتبر مميزة أساسية للتخزين الهيدروجين في المواد الصلبة.

- [1] A. MEZIANI, ThésedeDoctrat, UniversitéBadjiMokhtar_Annaba (2012)
- [2] بري السعدي. شهادة الدكتوراة في العلوم. جامعة سطيف (2013)
- [3] User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012) Peter BLAHA, Karlheinz SCHWARZ, Georg MADSEN, Dieter KVASNICKA, Joachim LUITZ
- [4] Blaha P., Schwarz K., and Luitz J., Wien2k; an improved and updated version of unix original copyrighted Wien2k code, which was published by Blaha P., Schwarz K. Sorintin, P. and Trickey S. Comput, B. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
- [5] P.Hohenberg, W.Kohn: Phys.Rev.B136.864(1969).
- [6] P. Thompson, M. A. Pick, F. Reidinger, L. M. Hastings, J. J. Reilly, Neutron diffraction study of β iron titanium deuteride, J. Phys. F 8 (1978) L75-80.
- [7] L. D. Marks, Optimisation notes, November 2004.
- [8] P. Fischer, W. Halg, L. Schlapbach, F. Stucki, A.F. Anderesen, Deuterium storage in FeTi measurement of desorption isotherms and structural studies by means of neutron diffraction, Mat. Res. Bull. 13 (1978) 931-946.
- [9] A. Izanlou, M.K. Aydinol, An ab initio study of dissociative adsorption of H_2 on FeTi surfaces, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 1681-1692.